

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

#5

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application: 2001年 2月15日

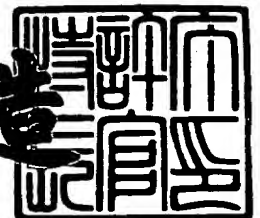
出 願 番 号
Application Number: 特願2001-038462

出 願 人
Applicant(s): 日本ポリケム株式会社

2001年 8月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3078367

【書類名】 特許願

【整理番号】 2000P232

【提出日】 平成13年 2月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 23/10

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社材料開発センター内

 【氏名】 金井 玄

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社材料開発センター内

 【氏名】 瀬詰 忠司

【特許出願人】

 【識別番号】 596133485

 【氏名又は名称】 日本ポリケム株式会社

 【代表者】 牧野 新

【代理人】

 【識別番号】 100106596

 【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋三丁目 9 番 7 号 東池袋織本ビル 6 階 河備国際特許事務所

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 河備 健二

 【電話番号】 03(5979)7501

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 052490

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 1 - 0 3 8 4 6 2

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703956

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物、それを用いたフィルムおよびそれを装着した容器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶性ポリプロピレンを 50 重量%以上含有する樹脂組成物であって、動的粘弾性測定において、周波数 1 Hz、歪み 0.1 %にて測定した損失正接 ($\tan \delta$) の少なくとも一つのピーク温度が、30～100℃に観測され、そのピーク値が 0.10 以上である熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物。

【請求項 2】 下記特性 (a) ～ (c) を満足するプロピレンを主体とする結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (1) 50～95 重量%と、軟化点温度が 110℃以上である脂環式炭化水素樹脂 5～50 重量%とを含む樹脂組成物であって、動的粘弾性測定において、周波数 1 Hz、歪み 0.1 %にて測定した損失正接 ($\tan \delta$) の少なくとも一つのピーク温度が、30～100℃に観測され、そのピーク値が 0.10 以上である熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物。

特性 (a) : メルトフローレート (230℃、2.16 kg 荷重) が 0.5～10 g/10 分であること。

特性 (b) : 示差走査型熱量計 (DSC) で求めた主たる融解ピーク温度 (T_p) が 100～140℃の範囲にあること。

特性 (c) : $T_{50} \leq 125^\circ\text{C}$

(ただし、 T_{50} は、DSC で求めた結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (1) の総融解熱量を ΔH_m としたとき、低温側から起算した融解熱量が ΔH_m の 50 % となるときの温度 (℃) である。)

【請求項 3】 上記結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (1) が、プロピレン・エチレンランダム共重合体である請求項 2 に記載のシュリンクラベル用樹脂組成物。

【請求項 4】 上記結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (1) がメタロセン触媒により重合された共重合体である請求項 2 または 3 に記載

のシュリンクラベル用樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物からなるシュリンクラベル用フィルム。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物からなる層を中間層 (I) として含み、かつ該中間層 (I) と表面層 (II) との層の和が 2 以上であるシュリンクラベル用積層フィルム。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物からなる中間層 (I) の片面または両面に表面層 (II) が積層され、少なくとも一軸方向に 2 倍以上延伸された積層フィルムであって、片面または両面に積層された表面層 (II) の厚みが、全フィルム厚みの 1 ~ 5 0 % であり、かつ、表面層 (II) が下記特性 (d) ~ (e) を満足するプロピレンを主体とする結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (2) を含む樹脂組成物からなるシュリンクラベル用積層フィルム。

特性 (d) : メルトフローレート (230℃、2.16 kg 荷重) が 0.5 ~ 50 g / 10 分であること。

特性 (e) : 示差走査型熱量計 (DSC) で求めた主たる融解ピーク温度 (T_p) が 100 ~ 150℃ の範囲にあること。

【請求項 8】 上記結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (2) が、プロピレン・エチレンランダム共重合体である請求項 7 に記載のシュリンクラベル用積層フィルム。

【請求項 9】 少なくとも一つの表面層 (II) に、体積平均粒径 1.0 ~ 10 μ m のアンチブロッキング剤 0.05 ~ 1.0 重量% を配合してなる請求項 6 ないし 8 のいずれか 1 項に記載のシュリンクラベル用積層フィルム。

【請求項 10】 主収縮方向の収縮率が、下記式①~③を満足し、かつ比重が 0.94 以下であり、40℃、7 日間における主収縮方向の収縮率が 3 % 未満である請求項 5 に記載のシュリンクラベル用フィルム。

$$\text{式①: } S_{80} > 251d - 215$$

$$\text{式②: } S_{90} > 531d - 462$$

$$\text{式③: } S_{100} > 627d - 541$$

(ただし、 S_{80} 、 S_{90} 、 S_{100} は、各々80℃、90℃、100℃にて10秒間、温水浴させたときの主収縮方向の収縮率(%)であり、 d はシュリンクラベル用積層フィルムの比重である。)

【請求項11】 主収縮方向の収縮率が、下記式①～③を満足し、かつ比重が0.94以下であり、40℃、7日間における主収縮方向の収縮率が3%未満である請求項6ないし9のいずれか1項に記載のシュリンクラベル用積層フィルム。

$$\text{式①: } S_{80} > 251d - 215$$

$$\text{式②: } S_{90} > 531d - 462$$

$$\text{式③: } S_{100} > 627d - 541$$

(ただし、 S_{80} 、 S_{90} 、 S_{100} は、各々80℃、90℃、100℃にて10秒間、温水浴させたときの主収縮方向の収縮率(%)であり、 d はシュリンクラベル用積層フィルムの比重である。)

【請求項12】 請求項5または10に記載のシュリンクラベル用フィルムからなる比重1.0未満の熱収縮性ラベル。

【請求項13】 請求項6ないし9または11のいずれか1項に記載のシュリンクラベル用積層フィルムからなる比重1.0未満の熱収縮性ラベル。

【請求項14】 請求項12または13に記載の熱収縮性ラベルを装着してなる容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物、それを用いたフィルムおよびそれを装着した容器に関し、さらに詳しくは加熱収縮性、特に低温収縮性の向上した熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物、それを用いたフィルムまたは積層フィルムおよびそれを装着した容器に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、包装物品の、外観向上のための外装、内容物の直接衝撃を避けるための包装、タイト包装、ガラス瓶またはプラスチックボトルの保護と商品の表示を兼ねたラベル包装などを目的として、シュリンクラベルが広汎に使用されている。

これらの目的で使用されるプラスチック素材としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンなどが知られている。しかしながら、ポリ塩化ビニルラベルは、加熱収縮性には優れるものの、焼却時に塩素ガスを発生するなどの環境汚染の問題を抱えている。また、ポリスチレンやポリエチレンテレフタレートラベルについては、加熱収縮性は良好であるものの、ポリエチレンテレフタレートボトル（以下、「PETボトル」と略す。）との比重差が小さいため、浮遊分離が困難であり、PETボトルのリサイクル化を妨げる。さらに、十分な加熱収縮性を得るために、耐熱性の悪い樹脂を使用しており、レトルト殺菌を行うと溶融樹脂による印刷インキ流れを生ずるという問題も有する。

ポリプロピレンは、PETボトルとの比重差が大きく、浮遊分離がし易い上、耐熱性にも優れるが、加熱収縮性が不十分である。特に、低温収縮性を改良する目的にて、ポリプロピレンにプロピレン・ブテン-1共重合体を添加する方法および石油樹脂やテルペン樹脂を添加する方法（特開昭62-62846号公報）などが知られているが、未だその効果は不十分であり、ベースとなるポリプロピレン系樹脂の収縮性能のさらなる向上が望まれている。

【0003】

また、上記石油樹脂を添加した樹脂組成物は、フィルムの成形加工時、特に未延伸シートの押出し時に、該未延伸シートが冷却ロールにくっつき易くなり、成形性が悪化する。成形性を改良するために、表面層に石油樹脂を添加しないポリプロピレン系樹脂を積層すると、中間層が十分な加熱収縮特性を有しないため、加熱収縮率が低下する問題を生じる。上記問題を解決するために、優れた加熱収縮率を発現する中間層の出現が望まれていた。

【0004】

また、従来のポリプロピレン系シュリンクラベルは、加熱収縮率を向上させると比重が大きくなり、リサイクル時の、水によるPETボトルとの浮遊分離の効

率が悪化する。従って、でき得る限り、低比重で、かつ加熱収縮率の向上したポリプロピレン系シュリンクラベル用フィルムの出現が切望されていた。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、このような状況下において、加熱収縮率、特に低温収縮性を向上させ、低比重化によりシュリンク包装適性とリサイクル効率のバランスに優れたポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物およびそれを用いたフィルムまたは積層フィルム並びにそれが装着されたPETボトル、ポリオレフィン製ボトル、瓶などの容器を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために種々の研究を重ねた結果、結晶性ポリプロピレンを50重量%以上含有し、かつ特定の物性を有する樹脂組成物、または特定の結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体と特定の脂環式炭化水素樹脂とを含む樹脂組成物であって、かつ特定の物性を有する樹脂組成物を用いることにより、上記の課題を解決し得るシュリンクラベル用フィルムまたは積層フィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、結晶性ポリプロピレンを50重量%以上含有する樹脂組成物であって、動的粘弾性測定において、周波数1Hz、歪み0.1%にて測定した損失正接($\tan \delta$)の少なくとも一つのピーク温度が、30~100℃に観測され、そのピーク値が0.10以上である熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物が提供される。

【 0 0 0 8 】

また、本発明の第2の発明によれば、下記特性(a)~(c)を満足するプロピレンを主体とする結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体(1)50~95重量%と、軟化点温度が110℃以上である脂環式炭化水素樹脂5~50重量%とを含む樹脂組成物であって、動的粘弾性測定において、周波数1H

z、歪み 0.1 %にて測定した損失正接 ($\tan \delta$) の少なくとも一つのピーク温度が、30～100℃に観測され、そのピーク値が 0.10 以上である熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物が提供される。

特性 (a) : メルトフローレート (230℃、2.16 kg 荷重) が 0.5～10 g/10 分であること。

特性 (b) : 示差走査型熱量計 (DSC) で求めた主たる融解ピーク温度 (T_p) が 100～140℃の範囲にあること。

特性 (c) : $T_{50} \leq 125^\circ\text{C}$

(ただし、 T_{50} は、DSC で求めた結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (1) の総融解熱量を ΔH_m としたとき、低温側から起算した融解熱量が ΔH_m の 50 % となるときの温度 (℃) である。)

【0009】

また、本発明の第 3 の発明によれば、第 2 の発明において、上記結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (1) が、プロピレン・エチレンランダム共重合体であるシュリンクラベル用樹脂組成物が提供される。

【0010】

また、本発明の第 4 の発明によれば、第 2 または第 3 の発明において、上記結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (1) がメタロセン触媒により重合された共重合体であるシュリンクラベル用樹脂組成物が提供される。

【0011】

また、本発明の第 5 の発明によれば、第 1 ないし第 4 のいずれかの発明における樹脂組成物からなるシュリンクラベル用フィルムが提供される。

【0012】

さらに、本発明の第 6 の発明によれば、第 1 ないし第 4 のいずれかの発明における樹脂組成物からなる層を中間層 (I) として含み、かつ該中間層 (I) と表面層 (II) との層の和が 2 以上であるシュリンクラベル用積層フィルムが提供される。

【0013】

また、本発明の第 7 の発明によれば、第 1 ないし第 4 のいずれかの発明におけ

る樹脂組成物からなる中間層（I）の片面または両面に表面層（II）が積層され、少なくとも一軸方向に2倍以上延伸された積層フィルムであって、片面または両面に積層された表面層（II）の厚みが、全フィルム厚みの1～50%であり、かつ、表面層（II）が下記特性（d）～（e）を満足するプロピレンを主体とする結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（2）を含む樹脂組成物からなるシュリンクラベル用積層フィルムが提供される。

特性（d）：メルトフローレート（230℃、2.16kg荷重）が0.5～50g/10分であること。

特性（e）：示差走査型熱量計（DSC）で求めた主たる融解ピーク温度（ T_p ）が100～150℃の範囲にあること。

【0014】

また、本発明の第8の発明によれば、第7の発明において、上記結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（2）が、プロピレン・エチレンランダム共重合体であるシュリンクラベル用積層フィルムが提供される。

【0015】

また、本発明の第9の発明によれば、第6ないし第8のいずれかの発明において、少なくとも一つの表面層（II）に、体積平均粒径1.0～10 μ mのアンチブロッキング剤0.05～1.0重量%を配合してなるシュリンクラベル用積層フィルムが提供される。

【0016】

また、本発明の第10の発明によれば、第5の発明において、主収縮方向の収縮率が、下記式①～③を満足し、かつ比重が0.94以下であり、40℃、7日間における主収縮方向の収縮率が3%未満であるシュリンクラベル用フィルムが提供される。

$$\text{式①： } S_{80} > 251d - 215$$

$$\text{式②： } S_{90} > 531d - 462$$

$$\text{式③： } S_{100} > 627d - 541$$

（ただし、 S_{80} 、 S_{90} 、 S_{100} は、各々80℃、90℃、100℃にて10秒間、温水浴させたときの主収縮方向の収縮率（%）であり、dはシュリンク

ラベル用積層フィルムの比重である。)

【0017】

また、本発明の第11の発明によれば、第6ないし第9のいずれかの発明において、主収縮方向の収縮率が、下記式①～③を満足し、かつ比重が0.94以下であり、40℃、7日間における主収縮方向の収縮率が3%未満であるシュリンクラベル用積層フィルムが提供される。

$$\text{式①: } S_{80} > 251d - 215$$

$$\text{式②: } S_{90} > 531d - 462$$

$$\text{式③: } S_{100} > 627d - 541$$

(ただし、 S_{80} 、 S_{90} 、 S_{100} は、各々80℃、90℃、100℃にて10秒間、温水浴させたときの主収縮方向の収縮率(%)であり、 d はシュリンクラベル用積層フィルムの比重である。)

【0018】

さらに、本発明の第12の発明によれば、第5または第10の発明におけるシュリンクラベル用フィルムからなる比重1.0未満の熱収縮性ラベルが提供される。

【0019】

また、本発明の第13の発明によれば、第6ないし第9または第11のいずれかの発明におけるシュリンクラベル用積層フィルムからなる比重1.0未満の熱収縮性ラベルが提供される。

【0020】

さらに、本発明の第14の発明によれば、第12または第13の発明における熱収縮性ラベルを装着してなる容器が提供される。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物、フィルムまたは積層フィルムおよびそれを装着した容器について詳細に説明する。

【0022】

なお、本明細書において、以下に「シュリンクラベル用(積層)フィルム」と

記載した場合は、「シュリンクラベル用フィルムまたはシュリンクラベル用積層フィルム」を意味するものとする。

【 0 0 2 3 】

〔 I 〕 シュリンクラベル用樹脂組成物

本発明のシュリンクラベル用樹脂組成物は、結晶性ポリプロピレンを 5 0 重量 % 以上含有する樹脂組成物であれば、どのような樹脂組成物でもよいが、下記の特性 (a) ～ (c) を満足するプロピレンを主体とする結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (1) 5 0 ～ 9 5 重量 % と、軟化点が 1 1 0 ℃ 以上である脂環式炭化水素樹枝 5 ～ 5 0 重量 % とを含む樹脂組成物を用いることが好ましい。

特性 (a) : メルトフローレート (2 3 0 ℃、2 . 1 6 k g 荷重) が 0 . 5 ～ 1 0 g / 1 0 分であること。

特性 (b) : 示差走査型熱量計 (D S C) で求めた主たる融解ピーク温度 (T_p) が 1 0 0 ～ 1 4 0 ℃ の範囲にあること。

特性 (c) : $T_{50} \leq 1 2 5 ℃$

(ただし、 T_{50} は、D S C で求めた結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (1) の総融解熱量を ΔH_m としたとき、低温側から起算した融解熱量が ΔH_m の 5 0 % となるときの温度 (℃) である。)

【 0 0 2 4 】

また、本発明のシュリンクラベル用樹脂組成物は、動的粘弾性測定において、周波数 1 H z、歪み 0 . 1 % にて測定した損失正接 ($\tan \delta$) の少なくとも一つのピーク温度が、3 0 ～ 1 0 0 ℃ に観測され、そのピーク値が 0 . 1 0 以上であることが必須である。

【 0 0 2 5 】

上記ピーク温度が 3 0 ℃ 未満であると、加熱収縮率と経時収縮率とのバランスが悪化する。一方、上記ピーク温度が 1 0 0 ℃ を超えると、低温での加熱収縮率が悪化する。また、上記ピーク値が 0 . 1 未満では、加熱収縮率が悪化する。

上記測定において、 $\tan \delta$ のピークが複数個存在する場合には、その中の少なくとも一つが、3 0 ～ 1 0 0 ℃ の範囲にピークを有し、かつ、そのピーク値が

、0.1以上であればよい。

本発明においては、上記樹脂組成物をシュリンクラベル用フィルムまたはシュリンクラベル用積層フィルムの間層（I）として用いる。

【0026】

〔II〕シュリンクラベル用フィルムまたはシュリンクラベル用積層フィルムの間層（I）

1. 結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（1）

（1）特性（a）：メルトフローレート

本発明で用いる結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（1）のMFR（230℃、2.16kg荷重、以下、「MFR」と略す。）は、0.5～10g/10分、好ましくは1.0～10g/10分である。MFRが0.5g/10分未満では、押出し特性が悪化し、生産性が低下する場合があります、一方、10g/10分を超えると収縮特性が悪化したり、厚みムラが生じたりする。

【0027】

（2）特性（b）：DSCで求めた主たる融解ピーク温度（ T_P ）

本発明で用いる結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（1）のDSCで求めた主たる融解ピーク温度（ T_P ）は、100～140℃、好ましくは100～130℃、さらに好ましくは100～125℃である。

融解ピーク温度（ T_P ）が100℃未満では、未延伸シートが冷却固化しにくく、フィルム成形が困難となり、一方、140℃を超えると収縮特性が不十分となる。

【0028】

（3）特性（c）：融解熱量と温度の関係

本発明で用いる結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（1）は、下記の式を満足することが必要である。

$$T_{50} \leq 125^{\circ}\text{C}$$

（ただし、 T_{50} は、DSCで求めた結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（1）の総融解熱量を ΔH_m としたとき、低温側から起算した融解熱量が ΔH_m の50%となるときの温度（℃）である。）

T_{50} は、125℃以下、好ましくは120℃以下、さらに好ましくは115℃以下である。 T_{50} が125℃を超えると収縮特性が悪化する。

【0029】

(4) 結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体(1)の構成成分

本発明で用いる結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体(1)のプロピレンとランダム共重合される α -オレフィンとしては、エチレンまたは炭素数4~20の α -オレフィンが挙げられ、エチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などを用いることが好ましく、特にエチレンが好ましい

【0030】

本発明の結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体(1)は、上記特性(a)~(c)を満たすものであれば、限定されないが、通常、ランダム共重合体中の α -オレフィン含有量は、2.0~30重量%程度であり、特に α -オレフィンがエチレンである場合は、2.0~10重量%程度、好ましくは2.0~6.0重量%程度である。また、上記特性(a)~(c)を満たせば、結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体(1)は、2種類以上の混合物であってもよい。

【0031】

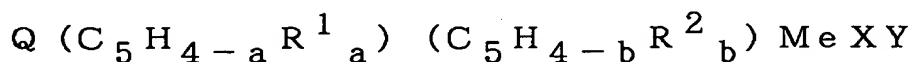
(5) 結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体(1)の製造方法

本発明で用いる結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体(1)は、メタロセン触媒を用いて重合するのが好ましく、特に、下記の触媒成分(A)、成分(B)、並びに、必要に応じて成分(C)からなるメタロセン触媒の存在下でプロピレンとエチレンまたは炭素数4~20の α -オレフィンとをランダム共重合することにより製造したものが好ましい。

【0032】

(i) メタロセン触媒

成分(A)



(ここで、 $C_5H_4-aR^1_a$ および $C_5H_4-bR^2_b$ は、それぞれ共役五員環配位子を示し、Qは二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基であって、炭

素数 1～20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1～20 の炭化水素基を有するシリレン基または炭素数 1～20 の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、Me はジルコニウムまたはハフニウムを示し、X および Y は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 1～20 のアルキルアミド基、トリフルオロメタンスルホン酸基、炭素数 1～20 のリン含有炭化水素基または炭素数 1～20 のケイ素含有炭化水素基を示す。

R^1 および R^2 は、共役五員環配位子上の置換基であって、それぞれ独立して、炭素数 1～20 の炭化水素基、ハロゲン、アルコキシ基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはホウ素含有炭化水素基を示す。隣接する 2 個の R^1 または 2 個の R^2 がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 a および b は $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ を満足する整数である。ただし、 R^1 および R^2 を有する 2 個の五員環配位子は、基 Q を介しての相対位置の観点において、Me を含む平面に関して非対称である。）

【0033】

Q は、上記したように、二つの共役五員環配位子 $C_5H_4 - a R^1_a$ および $C_5H_4 - b R^2_b$ を架橋する結合性基であって、具体的には、例えば (イ) 炭素数 1～20、好ましくは 1～6 の 2 価の炭化水素基、具体的には、例えばアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレンなど、(ロ) 炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の炭化水素基を有するシリレン基、(ハ) 炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の炭化水素基を有するゲルミレン基がある。なお、2 価である Q 基の両結合手間の距離は、その炭素数のいかんに関わらず、Q が鎖状の場合には 4 原子程度以下、なかでも 3 原子程度であることが、Q が環状基を有するものである場合は当該環状基 + 2 原子程度以下、なかでも当該環状基のみであることが、それぞれ好ましい。従って、アルキレンの場合はエチレンおよびイソプロピリデン（結合手間の距離は 2 原子および 1 原子）が、シクロアルキレン基の場合はシクロヘキシレン（結合手間の距離がシクロヘキシレン基のみ）が、アルキルシリレンの場合は、ジメチルシリレン（結合手間の距離が 1 原子）が、それぞれ好ましい。

【 0 0 3 4 】

Me は、ジルコニウムまたはハフニウムである。

【 0 0 3 5 】

X および Y は、それぞれ独立に、すなわち同一でも異なってもよくて、(イ) 水素、(ロ) ハロゲン (フッ素、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくは塩素)、(ハ) 炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、(ニ) 炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシ基、(ホ) 炭素数 1 ~ 2 0 のアルキルアミド基、(ヘ) 炭素数 1 ~ 2 0 のリン含有炭化水素基、(ト) 炭素数 1 ~ 2 0 のケイ素含有炭化水素基または(チ) トリフルオロメタンスルホン酸基を示す。

【 0 0 3 6 】

R^1 および R^2 は、共役五員環配位子上の置換基であって、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、ハロゲン、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 2 0 のケイ素含有炭化水素基、炭素数 2 ~ 2 0 のリン含有炭化水素基、炭素数 2 ~ 2 0 の窒素含有炭化水素基または炭素数 2 ~ 2 0 のホウ素含有炭化水素基を示す。また、隣接する 2 個の R^1 同士または 2 個の R^2 同士がそれぞれ的一端で結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環を形成していてもよい。そのような場合の代表例としてはシクロペンタジエニル基上の隣接する二つの R^1 (あるいは R^2) が当該シクロペンタジエニル基の二重結合を共有して縮合六員環を形成しているもの (すなわちインデニル基およびフルオレニル基) および縮合七員環を形成しているもの (すなわちアズレニル基) がある。

【 0 0 3 7 】

a および b は、 $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ を満足する整数である。

【 0 0 3 8 】

上記メタロセン化合物の非限定的な例として、下記のことを挙げることができる。なお、これらの化合物は、単に化学的名称のみで示称されているが、その立体構造が本発明でいう非対称性を持つものであることはいうまでもない。

【 0 0 3 9 】

(A 1) シリレン架橋五員環配位子を 2 個有する遷移金属化合物、例えば (1) ジメチルシリレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) ジ

メチルシリレンビス {1 - (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(3) ジメチルシリレンビス {1 - (2, 4-ジメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(4) ジメチルシリレンビス {1 - (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(5) ジメチルシリレンビス {1 - (2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(6) ジメチルシリレンビス {1 - (2-メチル-4-フェニル-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(7) ジメチルシリレンビス {1 - (2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(8) ジメチルシリレンビス {1 - (2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(9) ジメチルシリレンビス {1 - (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(10) ジメチルシリレンビス {1 - {2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル}} ジルコニウムジクロリド、(11) ジメチルシリレンビス {1 - {2-メチル-4-(1-ナフチル)-4H-アズレニル}} ジルコニウムジクロリド、(12) ジメチルシリレンビス {1 - {2-メチル-4-(1-ナフチル)-4H-5, 6, 7, 8-テトラヒドロアズレニル}} ジルコニウムジクロリド、(13) メチルフェニルシリレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(14) メチルフェニルシリレンビス {1 - (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(15) メチルフェニルシリレンビス {1 - (2, 4-ジメチルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(16) メチルフェニルシリレンビス {1 - (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(17) メチルフェニルシリレンビス {1 - (2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(18) メチルフェニルシリレンビス {1 - (2-メチル-4-フェニル-4H-5, 6, 7, 8, -テトラヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(19) メチルフェニルシリレンビス {1 - (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(20) メチルフェニルシリレンビス {1 - {2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル}} ジルコニウムジクロリ

ド、(21) メチルフェニルシリレンビス {1 - {2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) - 4 H - アズレニル} } ジルコニウムジクロリド、(22) メチルフェニルシリレンビス {1 - {2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) - 4 H - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロアズレニル} } ジルコニウムジクロリド、(23) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル) } ジルコニウムジメチル、(24) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、(25) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムジメチル、(26) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ジルコニウムジメチル、(27) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムクロロジメチルアミド、(28) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - エチル - 4, 5 - ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、(29) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、(30) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ジルコニウムジクロリド、(31) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 H - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロアズレニル) } ジルコニウムジクロリド、(32) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - エチル - 4 - (クロロフェニル) - 4 H - アズレニル) } ジルコニウムジクロリド、(33) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - エチル - 4 - (4 - クロロフェニル) - 4 H - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロアズレニル) } ジルコニウムジクロリド、(34) ジメチルシリレン {1 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) } {1 - (2, 3, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) } ジルコニウムジクロリド、(35) ジメチルシリレン {1 - (2 - エチル - 4 - フェニル - 4, 5, 6, 7, 8 - ペンタヒドロアズレニル) } {1 - (2, 3, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) } ジルコニウムジクロリド、(36) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - メチル - 4, 4 - ジメチル - シラ - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル) } ジルコニウムジクロリド、(37) ジメチルシリレンビス {1 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホン酸)、(38) ジメ

チルシリレンビス { 1 - (2 - エチル - 4 - フェニルアズレニル) } ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホン酸) 、 (3 9) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - ペンタヒドロアズレニル) } ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホン酸) 、 (4 0) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - エチル - 4 - (ペンタフルオロフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、 (4 1) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - エチル - 4 - フェニル - 7 - フルオロインデニル) } ジルコニウムジクロリド、 (4 2) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - エチル - 4 - インドリルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、 (4 3) ジメチルシリレンビス { 1 - (2 - ジメチルボラノ - 4 - インドリルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

(A 2) アルキレン基で架橋した五員環配位子を 2 個有する遷移金属化合物、例えば (1) エチレン - 1 , 2 - ビス (1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド、 (2) エチレン - 1 , 2 - ビス { 1 - (4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) } ジルコニウムジクロリド、 (3) エチレン - 1 , 2 - ビス { 1 - (2 , 4 - ジメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、 (4) エチレン - 1 , 2 - ビス { 1 - (2 , 4 - ジメチル - 4 H - アズレニル) } ジルコニウムジクロリド、 (5) エチレン - 1 , 2 - ビス { 1 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、 (6) エチレン - 1 , 2 - ビス { 1 - (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) } ジルコニウムジクロリド、 (7) エチレン - 1 , 2 - ビス { 1 - (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) } ジルコニウムジクロリド、 (8) エチレン - 1 , 2 - ビス { 1 - { 2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) インデニル } } ジルコニウムジクロリド、 (9) エチレン - 1 , 2 - ビス { 1 - { 2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) - 4 H - アズレニル } } ジルコニウムジクロリド、 (1 0) エチレン - 1 , 2 - ビス { 1 - { 2 - メチル - 4 - (4 - クロロフェニル) - 4 H - アズレニル } } ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

(A3) ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素、リンあるいは窒素を含む炭化水素残基で架橋した五員環配位子を有する遷移金属化合物、例えば (1) ジメチルゲルミレンビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(2) ジメチルゲルミレンビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(3) ジメチルゲルミレンビス {1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(4) ジメチルゲルミレンビス {1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)} ジルコニウムジクロリド、(5) ジメチルゲルミレンビス {1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)} ジルコニウムジクロリド、(6) メチルアルミニウムビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(7) フェニルホスフィノビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(8) エチルホラノビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、(9) フェニルアミノビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0042】

これらの錯体のなかで特に好ましいものは、アズレン骨格を有する錯体である。

【0043】

成分 (B)

成分 (B) としては、イオン交換性層状珪酸塩が用いられる。イオン交換性層状珪酸塩は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる珪酸塩化合物であり、含有するイオン交換可能なものを示称する。大部分のイオン交換性層状珪酸塩は、天然には主に粘土鉱物の主成分として産出するが、これら、イオン交換性層状珪酸塩は特に、天然産のものに限らず、人工合成物であってもよい。イオン交換性層状珪酸塩の具体例としては、例えば、白水晴雄著「粘土鉱物学」朝倉書店 (1995年)、などに記載される公知の層状珪酸塩であって、ディッカイト、ナクライト、カオリナイト、アノーキサイト、メタハロイサイト、ハロイサイトなどのカオリン族、クリソタイル、リザルダイト、アンチゴライトなどの蛇紋石族、モンモリロナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチープ

ンサイトなどのスメクタイト族、バーミキュライトなどのバーミキュライト族、雲母、イライト、セリサイト、海緑石などの雲母族、アタパルジャイト、セピオライト、パリゴルスカイト、ペントナイト、パイロフィライト、タルク、緑泥石群が挙げられる。これらは混合層を形成していてもよい。

【0044】

これらの中では、モンモリナイト、ザウコナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイト、ペントナイト、テニオライトなどのスメクタイト族、バーミキュライト族、雲母族が好ましい。なお、成分(B)として、水銀圧入法を測定した半径が20オングストローム以上の細孔容積が0.1cc/g未満の化合物を用いた場合には、高い重合活性が得難い傾向があるので、0.1cc/g以上、特に0.3~5cc/gのものが好ましい。また、成分(B)は特に処理を行うことなくそのまま用いることができるが、成分(B)に化学処理を施すことも好ましい。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。

【0045】

具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることもできる。すなわち、嵩高いイオンが層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれる。また層状物質層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。

【0046】

インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$

、 $B(OR)_3$ (Rはアルキル、アリール等)等の金属アルコラート、 $[Al_1_3O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は、単一で用いても、また2種類以上共存させて用いてもよい。これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコラートを加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーの例としては、上記水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。成分(B)はそのまま用いてもよいし、加熱脱水処理した後用いてもよい。また、単独で用いても、上記固体の2種以上を混合して用いてもよい。

【0047】

本発明において使用されるイオン交換性層状珪酸塩としては、塩類で処理される前の、イオン交換性層状珪酸塩の含有する交換可能な1族金属陽イオンの40%以上、好ましくは60%以上を、下記に示す塩類より解離した陽イオンと、イオン交換することが好ましい。このようなイオン交換を目的とした塩類処理で用いられる塩類は、2～14族原子からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンを含有する化合物であり、好ましくは、2～14族原子からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、ハロゲン原子、無機酸および有機酸からなる群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンとからなる化合物であり、さらに好ましくは、2～14族原子からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子を含む陽イオンと、 Cl 、 Br 、 I 、 F 、 PO_4 、 SO_4 、 NO_3 、 CO_3 、 C_2O_4 、 $OCOCH_3$ 、 $CH_3COCHCOCH_3$ 、 $OC1_3$ 、 $O(NO_3)_2$ 、 $O(C1O_4)_2$ 、 $O(SO_4)$ 、 OH 、 O_2C1_2 、 $OC1_3$ 、 $OCOH$ 、 $OCOCH_2CH_3$ 、 $C_2H_4O_4$ および $C_6H_5O_7$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の陰イオンとからなる化合物である。

【0048】

具体的には、 $CaCl_2$ 、 $CaSO_4$ 、 CaC_2O_4 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MgSO_4$ 、 $Mg(PO_4$

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, MgC_2O_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{OCOCCH}_3)_2$, $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{Sc}(\text{OCOCH}_3)_2$, $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, ScF_3 , ScCl_3 , ScBr_3 , ScI_3 , $\text{Y}(\text{OCOCH}_3)_3$, $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$, $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$, YPO_4 , $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$, YF_3 , YCl_3 , $\text{La}(\text{OOCH}_3)_3$, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, LaPO_4 , $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, LaF_3 , LaCl_3 , LaBr_3 , LaI_3 , $\text{Sm}(\text{OCOCH}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$, $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{ClCO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, SmPO_4 , $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$, SmF_3 , SmCl_3 , SmBr_3 , SmI_3 , $\text{Yb}(\text{OCOCH}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{Yb}(\text{SO}_4)_3$, YbF_3 , YbCl_3 , $\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, TiF_4 , TiCl_4 , TiBr_4 , TiI_4 , $\text{Zr}(\text{OCOCH}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, ZrF_4 , ZrCl_4 , ZrBr_4 , ZrI_4 , ZrOCl_2 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZrO}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{ZrO}(\text{SO}_4)$, $\text{Hf}(\text{OCOCH}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$, HfOCl_2 , HfF_4 , HfCl_4 , HfBr_4 , HfI_4 , $\text{V}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$, VOSO_4 , VOCl_3 , VCl_3 , VCl_4 , VBr_3 , $\text{Nb}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_5$, $\text{Nb}_2(\text{CO}_3)_5$, $\text{Nb}(\text{NO}_3)_5$, $\text{Nb}_2(\text{SO}_4)_5$, ZrF_5 , ZrCl_5 , NbBr_5 , NbI_5 , $\text{Ta}(\text{OCOCH}_3)_5$, $\text{Ta}_2(\text{CO}_3)_5$, $\text{Ta}(\text{NO}_3)_5$, $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$, TaF_5 , TaCl_5 , TaBr_5 , TaI_5 , $\text{Cr}(\text{OOCH}_3)_2\text{OH}$, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, CrPO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CrO_2Cl_2 , CrF_3 , CrCl_3 , CrBr_3 , CrI_3 , MoOCl_4 , MoCl_3 , MoCl_4 , MoCl_5 , MoF_6 , MoI_2 , WCl_4 , WCl_6 , WF_6 , WBr_5 , $\text{Mn}(\text{O}$

$\text{OCH}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnO , $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$, MnF_2 , MnCl_2 , MnBr_2 , MnI_2 , $\text{Fe}(\text{OCOCH}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$, FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, FePO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeF_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , FeI_2 , $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$, CoCO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoC_2O_4 , $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, CoSO_4 , CoF_2 , CoCl_2 , CoBr_2 , CoI_2 , NiCO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiC_2O_4 , $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, NiSO_4 , NiCl_2 , NiBr_2 , $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{OOCH}_3)_2$, PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, PbSO_4 , PbHPO_4 , $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, PbF_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 , CuI_2 , CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuC_2O_4 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OOCH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, ZnCO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, ZnSO_4 , ZnF_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{OCOCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, CdSO_4 , CdF_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 , AlF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlPO_4 , GeCl_4 , GeBr_4 , GeI_4 , $\text{Sn}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, SnF_4 , SnCl_4 , SnBr_4 , SnI_4 などが挙げられる。酸処理は表面の不純物を除くほか、結晶構造のAl、Fe、Mgなどの陽イオンの一部または全部を溶出させることができる。

【0049】

酸処理で用いられる酸は、好ましくは塩酸、硫酸、硝酸、シュウ酸、リン酸、酢酸から選択される。処理に用いる塩類および酸は、2種以上であってもよい。塩類処理と酸処理を組み合わせる場合においては、塩類処理を行った後、酸処理を行う方法、酸処理を行った後、塩類処理を行う方法、および塩類処理と酸処理

を同時に行う方法がある。

【0050】

塩類および酸による処理条件は、特には制限されないが、通常、塩類および酸濃度は、0.1～30重量%、処理温度は室温～沸点、処理時間は、5分～24時間の条件を選択して、イオン交換性層状珪酸塩に含有される少なくとも一種の化合物の少なくとも一部を溶出する条件で行うことが好ましい。また、塩類および酸は、一般的には水溶液で用いられる。

【0051】

本発明では、好ましくは上記塩類処理および／または酸処理を行うが、処理前、処理間、処理後に粉碎や造粒等で形状制御を行ってもよい。また、アルカリ処理や有機物処理などの化学処理を併用してもよい。これらイオン交換性層状珪酸塩には、通常吸着水および層間水が含まれる。本発明においては、これらの吸着水および層間水を除去して成分（B）として使用するのが好ましい。

【0052】

ここで吸着水とは、イオン交換性層状珪酸塩化合物粒子の表面あるいは結晶破面に吸着された水で、層間水は結晶の層間に存在する水である。本発明では、加熱処理によりこれらの吸着水および／または層間水を除去して使用することができる。イオン交換性層状珪酸塩の吸着水および層間水の加熱処理方法は特に制限されないが、加熱脱水、気体流通下の加熱脱水、減圧下の加熱脱水および有機溶媒との共沸脱水などの方法が用いられる。加熱の際の温度は、イオン交換性層状珪酸塩および層間イオンの種類によるために一概に規定できないが、層間水が残存しないように、100℃以上、好ましくは150℃以上であるが、構造破壊を生じるような高温条件（加熱時間にもよるが例えば800℃以上）は、好ましくない。また、空気流通下での加熱などの架橋構造を形成させるような加熱脱水方法は、触媒の重合活性が低下し、好ましくない。加熱時間は0.5時間以上、好ましくは1時間以上である。その際、除去した後の成分（B）の水分含有率が、温度200℃、圧力1mmHgの条件下で2時間脱水した場合の水分含有率を0重量%とした時、3重量%以下、好ましくは1重量%以下であることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

以上のように、本発明において、成分（B）として、特に好ましいものは、塩類処理および／または酸処理を行って得られた、水分含有率が1重量%以下の、イオン交換性層状珪酸塩である。また成分（B）は、平均粒径が5 μ m以上の球状粒子を用いるのが好ましい。より好ましくは、平均粒径が10 μ m以上の球状粒子を用いる。さらに好ましくは平均粒径が10 μ m以上100 μ m以下の球状粒子を用いる。ここでいう平均粒径は、粒子の光学顕微鏡写真（倍率100倍）を画像処理して算出した数平均の粒径で表す。また（B）成分は、粒子の形状が球状であれば天然物あるいは市販品をそのまま使用してもよいし、粒径、分径、分級などにより粒子の形状および粒径を制御したものをを用いてもよい。

【 0 0 5 4 】

ここで用いる造粒法は、例えば攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、ブリケットティング、コンパクティング、押出造粒法、流動層造粒法、乳化造粒法、液中造粒法、圧縮成型造粒法などが挙げられるが成分（B）を造粒することが可能な方法であれば特に限定されない。造粒法として好ましくは、攪拌造粒法、噴霧造粒法、転動造粒法、流動層造粒法が挙げられ、特に好ましくは攪拌造粒法、噴霧造粒法が挙げられる。なお、噴霧造粒を行う場合、原料スラリーの分散媒として水あるいはメタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレンなどの有機溶媒を用いる。好ましくは水を分散媒として用いる。球状粒子が得られる噴霧造粒の、原料スラリー液成分（B）の濃度は0.1～70%、好ましくは1～50%、特に好ましくは5～30%である。球状粒子が得られる噴霧造粒の、熱風の入り口温度は、分散媒により異なるが、水を例にとると80～260℃、好ましくは100～220℃である。

【 0 0 5 5 】

また造粒の際に有機物、無機溶媒、無機塩、各種バインダーを用いてもよい。用いられるバインダーとしては例えば砂糖、デキストロース、コーンシロップ、ゼラチン、グルー、カルボキシメチルセルロース類、ポリビニルアルコール、水ガラス、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネ

シウム、アルコール類、グリコール、澱粉、カゼイン、ラテックス、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、タール、ピッチ、アルミナゾル、シリカゲル、アラビアゴム、アルギン酸ソーダなどが挙げられる。

【0056】

上記のように得られた球状粒子は、重合工程での破碎や微粉の抑制をするためには0.2MPa以上の圧縮破壊強度を有することが好ましい。このような粒子強度の場合には、特に予備重合を行う場合に、粒子性状改良効果が有効に発揮される。

【0057】

成分 (C)

成分 (C) は、有機アルミニウム化合物である。本発明で成分 (C) として用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式 $(AlR^4_nX_{3-n})_m$ で示される化合物が適当である。本発明ではこの式で表される化合物を単独で、複数種混合してあるいは併用して使用することができることはいうまでもない。また、この使用は触媒調製時だけでなく、予備重合あるいは重合時にも可能である。この式中、 R^4 は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Xは、ハロゲン、水素、アルコキシ基、アミノ基を示す。nは1～3の、mは1～2の整数である。 R^4 としてはアルキル基が好ましく、またXは、それがハロゲンの場合には塩素が、アルコキシ基の場合には炭素数1～8のアルコキシ基が、アミノ基の場合には炭素数1～8のアミノ基が、好ましい。従って、好ましい化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、トリノルマルデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムジメチルアミド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムクロライドなどが挙げられる。これらの中、好ましい化合物は、 $m=1$ 、 $n=3$ のトリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムヒドリドである。さらに好ましい化合物は、 R^4 が炭素数1～

8であるトリアルキルアルミニウムである。

【 0 0 5 8 】

触媒の形成

本発明の結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体(1)を製造する際に用いる触媒としては、上記の成分(A)、成分(B)並びに、必要に応じて用いられる成分(C)からなる触媒を、重合槽内であるいは重合槽外で、重合させるべきモノマーの存在下あるいは不存在下に接触させることにより調製することができる。

また、上記触媒は、オレフィンの存在下で予備重合を行ったものであってもよい。予備重合に用いられるオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、スチレン、ジビニルベンゼンなどが用いられるが、これらと他のオレフィンとの混合物であってもよい。

上記触媒の調製において使用される成分(A)、成分(B)、成分(C)の量は任意の比で使用することができる。

【 0 0 5 9 】

(i i) 重合

本発明に用いる結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体(1)の重合は、成分(A)、成分(B)、並びに、必要に応じて成分(C)からなる触媒とプロピレンとエチレンまたは炭素数4~20の α -オレフィンとを混合接触させることにより行われる。反応系中の各モノマーの量比は経時的に一定である必要はなく、各モノマーを一定の混合比で供給することも便利であるし、供給するモノマーの混合比を経時的に変化させることも可能である。また、共重合反応比を考慮してモノマーのいずれかを分割添加することもできる。

【 0 0 6 0 】

重合様式は、触媒成分と各モノマーが効率よく接触するならば、あらゆる様式の方法を採用することができる。具体的には、不活性溶媒を用いるスラリー法、不活性溶媒を実質的に用いずプロピレンを溶媒として用いるバルク法、溶液法あるいは実質的に液体溶媒を用いず各モノマーを実質的にガス状に保つ気相法を採用することができる。

また、連続重合、回分式重合のいずれを用いてもよい。スラリー重合の場合には、重合溶媒としてヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物を用いることができる。

【 0 0 6 1 】

重合条件としては重合温度が $-78^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、そのときの分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。また、重合圧力は $0 \sim 90 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、好ましくは $0 \sim 60 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、特に好ましくは $1 \sim 50 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ である。

【 0 0 6 2 】

2. 脂環式炭化水素樹脂

本発明で用いる脂環式炭化水素樹脂としては、例えば、石油樹脂、テルペン樹脂、ロジン系樹脂、クマロンインデン樹脂、並びにそれらの水素添加誘導体などが挙げられる。これらの中で、極性基を有さないものや、あるいは、水素を添加して95%以上の水添率とした樹脂が好ましい。さらに好ましい樹脂は、石油樹脂または石油樹脂の水素添加誘導体であり、該石油樹脂としては、例えば、荒川化学工業（株）製のアルコンまたはトーネックス（株）製のエスコレッツなどの市販品が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

該脂環式炭化水素樹脂の軟化点は、 110°C 以上であることが必要であり、好ましくは、 115°C 以上、さらに好ましくは、 125°C 以上である。

脂環式炭化水素樹脂の軟化点が、 110°C 未満であるとフィルムがべたついたり、経時変化により白濁する。

【 0 0 6 4 】

3. その他の成分

本発明の効果を阻害しない範囲で、酸化防止剤、帯電防止剤、中和剤、造核剤、スリップ剤などを添加することができるが、透明性確保の観点よりアンチブロッキング剤は、使用しない方が好ましい。

また、本発明の効果を阻害しない範囲で、より一層の収縮特性向上を目的とし

て、プロピレン・ブテン-1 共重合体、ポリブテン-1、線状低密度ポリエチレンなど、公知の収縮特性向上成分を添加してもよい。

【0065】

4. 配合割合

本発明でシュリンクラベル用フィルムまたはシュリンクラベル用積層フィルムの中間層（I）として用いる樹脂組成物中の、結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（1）と脂環式炭化水素樹脂の配合割合は、結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（1）が50～95重量%、好ましくは60～90重量%、さらに好ましくは70～85重量%、脂環式炭化水素樹脂が5～50重量%、好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは15～30重量%である。

該樹脂組成物中の結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（1）が95重量%を超えると（脂環式炭化水素樹脂が5重量%未満であると）、収縮特性が悪化する。一方、結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（1）が50重量%未満であると（脂環式炭化水素樹脂が50重量%を超えると）、比重が0.94を超える場合が多く、さらにフィルムの成形性が悪化するとともに、得られるラベル用フィルムがべたつく。

【0066】

本発明のシュリンクラベル用積層フィルムにおいては、中間層（I）の片面または両面に、表面層（II）が積層されるが、該表面層（II）には、下記の特性（d）～（e）を満足するプロピレンを主体とする結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（2）を含む樹脂組成物を用いる。

【0067】

【III】 シュリンクラベル用積層フィルムの表面層（II）

1. 結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（2）

（1）特性（d）：MFR

本発明で用いる結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（2）のMFR（230℃、2.16kg荷重）は、0.5～50g/10分、好ましくは1.0～20g/10分、さらに好ましくは1.0～10g/10分、特に好

ましくは 1.0～5.0 g/10 分である。MFR が 0.5 g/10 分未満では、押出し特性が悪化し、生産性が低下する場合があります、一方、50 g/10 分を超えると成形性が悪化したり、厚みムラが生じたりする。

【0068】

(2) 特性 (e) : DSC で求めた主たる融解ピーク温度 (T_p)

本発明で用いる結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (2) の DSC で求めた主たる融解ピーク温度 (T_p) は、100～150℃、好ましくは 100～130℃、さらに好ましくは 100～125℃である。

融解ピーク温度 (T_p) が 100℃未満では、未延伸シートが冷却固化しにくく、フィルム成形が困難となり、一方、150℃を超えると、外観が悪化したり収縮特性が不十分となる。

【0069】

(3) 結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (2) の構成成分

本発明で用いる結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (2) のプロピレンとランダム共重合される α -オレフィンとしては、エチレンまたは炭素数 4～20 の α -オレフィンが挙げられ、エチレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1 などを用いることが好ましく、特にエチレンが好ましい。

本発明の結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (2) は、上記特性 (d)～(e) を満たすものであれば、限定されないが、通常、ランダム共重合体中の α -オレフィン含有量は、2.0～30 重量%程度であり、特に α -オレフィンがエチレンである場合は、2.0～10 重量%程度、好ましくは 2.0～6.0 重量%程度である。また、上記特性 (d)～(e) を満たせば、結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (2) は、2 種類以上の混合物であってもよい。

また、中間層 (I) の両面に表面層 (II) を積層する場合、同一の結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体を積層しても、異なった結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体を積層してもよい。

【0070】

(4) 結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (2) の製造方法

本発明で用いる結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（2）は、上記特性（d）～（e）を満たせば、どのような方法で製造された結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体であってもよい。好ましくは、上記結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（1）と同様に、メタロセン触媒を使用して重合した結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体を用いる。

【0071】

2. アンチブロッキング剤

本発明のシュリンクラベル用積層フィルムにおいては、少なくとも一つの表面層（II）にアンチブロッキング剤を配合することが好ましいが、該アンチブロッキング剤は、特に限定されず、例えば、シリカ、架橋ポリメチルメタクリレート、シリコーン粒子および炭酸カルシウムなどの公知のものを用いることができる。

【0072】

該アンチブロッキング剤の体積平均粒径は、1.0～10 μ mであり、好ましくは1.5～5.0 μ mである。

アンチブロッキング剤の体積平均粒径が1.0 μ m未満であると、フィルムの透明性は良好であるが、ブロッキング性および滑り性が悪化する。一方、体積平均粒径が10 μ mを超えると、フィルムの透明性が悪化するとともに、ラベルの印刷時に印刷抜けが起こり易くなったり、アンチブロッキング剤の脱落による白粉発生などの問題が起こり易くなる。

【0073】

3. その他の成分

本発明の効果を阻害しない範囲で、酸化防止剤、帯電防止剤、中和剤、造核剤、スリップ剤などを添加することができる。

また、本発明の効果を阻害しない範囲で、より一層の収縮特性向上を目的として、プロピレン・ブテン-1共重合体、ポリブテン-1、線状低密度ポリエチレンなど、脂環式炭化水素樹脂を除く公知の収縮特性向上成分を添加することができる。

さらに、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、例えば、三洋化成工業（株）製ユーメックス 1 0 0 1 など 1 ～ 1 0 重量部の、結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（2） 1 0 0 重量部への添加は、延伸時にアンチブロッキング剤に起因するボイドの発生を防止し、透明性およびアンチブロッキング剤の耐脱落性がより一層向上するので好ましい。

【 0 0 7 4 】

4. 配合割合

本発明のシュリンクラベル用積層フィルムの表面層（I I）として用いる結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（2）へのアンチブロッキング剤の配合割合は、結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体（2）に対して、アンチブロッキング剤 0. 0 5 ～ 1. 0 重量%、好ましくは 0. 2 ～ 1. 0 重量%、さらに好ましくは 0. 2 ～ 0. 5 重量%である。

該組成物中のアンチブロッキング剤が 0. 0 5 重量%未満であると、フィルムの透明性は、良好であるが、ブロッキングおよびスリップ性が悪化する。一方、アンチブロッキング剤が 1. 0 重量%を超えると、透明性が悪化する。

【 0 0 7 5 】

【 I V 】 シュリンクラベル用（積層）フィルムの成形方法

本発明の熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用積層フィルムは、上記の中間層（I）および表面層（I I）を積層して用いるが、積層フィルムの成形方法としては、溶融共押出し法などの公知の方法を使用する。

また、シュリンクラベル用フィルムまたはシュリンクラベル用積層フィルムの延伸は、インフレーション法、フラット状延伸法などの公知の方法を用いて延伸することができるが、本発明においては、フラット状延伸法、特にテンター式一軸延伸法を用いることが好ましい。

上記の成形方法により溶融（共）押出し後、公知の方法により少なくとも一軸方向以上に 2 倍以上、好ましくは 4 倍以上延伸して、本発明のシュリンクラベル用（積層）フィルムを製造する。延伸方向は、一軸方向以上であればよいが、フィルムの流れ方向に対して直角である方向へのみ一軸延伸することが好ましい。また、延伸倍率が 2 倍未満であると、十分な収縮率が得られない。

さらに、収縮率を向上させる目的より、でき得る限り低温で延伸することが好ましく、特に未延伸シートに予熱をかける工程がある場合は、予熱温度を成形可能な範囲内で、でき得る限り低くすることが好ましい。

さらに、本発明のシュリンクラベル用（積層）フィルムの表面に、成形後もしくは成形中に、接着性の向上、ガスバリア性の付与などの目的にて、種々のコート材をコートすることができる。なお、成形中にコートを行う場合は、シート成形工程と延伸工程との間（逐次二軸延伸の場合は、１段目延伸工程と２段目延伸工程との間）に行うことが望ましい。

また、各種コート材とシュリンクラベル用（積層）フィルムとの密着強度の向上を目的として、本発明のシュリンクラベル用（積層）フィルムの少なくとも片面に、コロナ処理、火炎処理、プラズマ処理などの公知の表面処理を施すことが望ましい。

【 0 0 7 6 】

[V] シュリンクラベル用（積層）フィルム

本発明のシュリンクラベル用（積層）フィルムの厚みは、特に限定されないが、 $100\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $30\sim 80\mu\text{m}$ である。

また、本発明のシュリンクラベル用積層フィルムは、表面層（ⅠⅠ）の厚みの和が全フィルム厚みの $1\sim 50\%$ 、好ましくは $3\sim 30\%$ 、さらに好ましくは $5\sim 10\%$ である。

表面層（ⅠⅠ）の厚みの和が全フィルム厚みの 50% を超えると、収縮特性、特に低温収縮特性が悪化する。一方、表面層（ⅠⅠ）の厚みの和が全フィルム厚みの 1% 未満では、未延伸シートの押出し時に、未延伸シートが冷却ロールにくっつき易くなり、成形性が悪化する場合がある。

【 0 0 7 7 】

また、本発明のシュリンクラベル用（積層）フィルムの比重は、 0.94 以下であって、比重が 0.94 を超えると、フィルムに印刷など二次加工を施す際に生じる比重増加によって、水によるPETボトルなどとの浮遊分離の効率が悪化する。

【 0 0 7 8 】

さらに、本発明のシュリンクラベル用（積層）フィルムの40℃、7日間における主収縮方向の収縮率は、3%未満、好ましくは2%未満、さらに好ましくは1%未満である。該主収縮方向の収縮率が3%以上であると、フィルムの輸送、保管中に収縮を起こし易くなり、巻き締り、タルミなどが発生し商品価値が著しく低下する。

【0079】

また、本発明のシュリンクラベル用（積層）フィルムの収縮率と比重は、以下の関係式①～③を満たす。

$$\text{式①： } S_{80} > 251d - 215$$

$$\text{式②： } S_{90} > 531d - 462$$

$$\text{式③： } S_{100} > 627d - 541$$

（ただし、 S_{80} 、 S_{90} 、 S_{100} は、各々80℃、90℃、100℃にて10秒間、温水浴させたときの主収縮方向の収縮率（%）であり、 d はシュリンクラベル用積層フィルムの比重である。）

上記式①～③を満たさないものは、収縮率と比重のバランスが悪く、包装適性、リサイクル適性のいずれかが悪化する。

【0080】

〔V I〕熱収縮性シュリンクラベル

本発明の熱収縮性シュリンクラベルは、上記のシュリンクラベル用（積層）フィルムを筒状に加工することにより得られる。

加工方法は、特に限定されず公知の方法を用いることができる。例えば、フラット状のシュリンクラベル用（積層）フィルムを、フィルムの主収縮方向が円周方向となるようにセンターシールを施すことによりシュリンクラベルを得ることができる。該センターシールの方法としては、有機溶剤塗布によるシール、接着剤塗布によるシール、ヒートシールなどが挙げられるが、これらに限定されない。

また、シュリンクラベル用（積層）フィルムを筒状に加工する前に、印刷を施してもよい。

【0081】

本発明のシュリンクラベル用（積層）フィルムから得られる熱収縮性シュリンクラベルは、印刷などの二次加工を施した後も比重が1.0未満であるので、種々の容器の軽量化に寄与し、かつPETボトルとの水による浮遊分離が可能である。さらに、従来のポリプロピレン系シュリンクラベルと比べて、収縮特性、特に低温収縮性に優れるのでシュリンク包装適性に優れ、かつ外観の美しい容器包装が可能となる。

【0082】

〔V I I〕熱収縮性シュリンクラベルを装着した容器

本発明の熱収縮性シュリンクラベルを種々の容器に装着し、加熱収縮させることにより熱収縮性シュリンクラベルを装着した容器を得ることができる。

装着される容器は、特に限定されないが、例えば、PETボトル、ポリプロピレン製ボトル、瓶容器、弁当容器などが挙げられる。

【0083】

【実施例】

本発明を以下に実施例を示して具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例、比較例で用いた評価方法、並びにシュリンクラベル用（積層）フィルムの成形方法は、以下に示す通りである。

【0084】

（1）包装適性：シュリンクラベル用（積層）フィルムを主収縮方向に長さ22.5cm、主収縮方向の直角方向に長さ20cm切り出した。主収縮方向が円周方向となるよう、円周長21.5cmの筒状に丸め、重なり合う部分をヒートシールすることにより、筒状のシュリンクラベルを得た。得られたラベルの一端と、市販のPETボトル（500ml、キリンビバレッジ Supli用）の下端が揃うように被せた。ラベルを装着したPETボトルに500mlの水（25℃）を入れ、キャップをした後、90℃に調整した水槽に5秒間浸けた。5秒後、直ちに90℃の水槽から取り出し、別途用意した25℃の水槽に1分以上浸けることにより、ラベル包装を行った。ラベル包装後のPETボトルの下端から15.7cmの部分（市販PETボトルのラベル上端位置。周長18.0cm、収縮

率16.3%)のラベルの密着状態を調べ、完全に密着しているものを良好、密着が不十分なものを不良とした。

【0085】

(2) 比重: JIS K-7112に準拠して、PETボトルへラベル包装した後のサンプルを用いて、密度勾配管法により測定した。

【0086】

(3) MFR: JIS K-6758 (条件230℃、荷重2.16kg)に準拠して測定した。

【0087】

(4) T_P および T_{50} : セイコー社製示差走査型熱量計(DSC)を用い、サンプル(結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体)5.0mgを採り、200℃で5分間保持した後、40℃まで10℃/分の降温スピードで冷却し、さらに10℃/分の昇温スピードで融解させて融解熱量曲線を得、得られた融解熱量曲線により T_P および T_{50} を求めた。

【0088】

(5) 軟化点温度: JIS K-2207に準拠して測定した。

(6) 外観: 成形したフィルムの外観を以下に基準で評価した。

○: 均一に延伸されている。

×: 部分的に均一に延伸されており、表面割れが見られる。

【0089】

(7) 加熱収縮率: 延伸したフィルムを40℃にて24時間エージングした後、10cm×10cmの正形状に、その一辺がフィルム流れ方向と平行になるように切り出し、これを所定の温度に加熱した水槽に10秒間浸漬した。10秒経過後、直ちに別途用意した25℃の水槽に20秒間浸漬した後、フィルムの流れ方向、直交方向各々の長さを測定し、加熱収縮率を求めた。主収縮方向の値をもって加熱収縮率とした。

【0090】

(8) 自然収縮率: 延伸したフィルムを40℃にて24時間エージングした後、10cm×10cmの正形状に、その一辺がフィルム流れ方向と平行になるよ

うに切り出し、これを40℃のギヤオープンに入れ7日間放置した。7日間放置後のフィルムの流れ方向、直交方向各々の長さを測定し、自然収縮率を求めた。主収縮方向の値をもって加熱収縮率とした。

【0091】

(9) 動的粘弾性: Rheometric社製、動的粘弾性測定装置(RDA-II)を用いて測定を行った。

試料調製条件;

3mm(厚さ)×12mm(幅)×100mm(長さ)の金型を用い、210℃にて熱プレス成形(余熱2分、脱気30回、本プレス1分; 50kgf/cm²後、水冷プレス)にて試料を調製した。

測定条件;

温度: -100℃より昇温し、溶解(120~160℃)まで加熱した。

周波数: 6.28rad/s (1Hz)

step size: 3℃間隔

soak time: 30秒(温度が落ち着いてから待つ時間間隔であり、見かけの昇温速度は2℃/分程度になる。)

歪み: 0.1%

ジオメトリ rectangler torsion: 2.8mmt×12.0mmw×25.0mm l

【0092】

(10) フィルムの成形

(i) 未延伸シートの成形

75ミリ単軸押出機から、中間層(I)用樹脂組成物を、30ミリ単軸押出機および20ミリ単軸押出機から各々、両表面層(II)用樹脂組成物を、240℃にて、Tダイ法により各々所定の厚みになるように熔融共押出しし、15℃の冷却ロールにて冷却固化させ、厚さ300μmの未延伸シートを得た。

【0093】

(ii) 延伸フィルムの成形

上記で得た、未延伸シートをテンター炉に導入し、6.5倍延伸が可能であっ

て、かつ最低である温度にて30秒間予熱をかけ、該予熱温度と同等の温度下にて幅方向に30秒かけて6.5倍延伸した。引き続き同テンター炉内にて幅方向に7.5%弛緩させつつ、87℃にて30秒間アニールし、延伸倍率6倍で、厚さが50 μ mの熱収縮性シュリンクラベル用積層フィルムを得た。

【0094】

(11) 結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の製造

(i) ジメチルシリレンビス[1-{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレン}] ジルコニウムジクロリドのラセミ体の合成

(a) ラセミ・メソ混合物の合成

1-ブロモ-4-クロロベンゼン1.84g (9.6mmol) のn-ヘキサン(10ml) とジエチルエーテル(10ml) との溶液に-78℃でt-ブチルリチウムのペンタン溶液(1.64M) 11.7ml (19.2mmol) を滴下した。得られた溶液を-5℃で1.5時間攪拌後、この溶液に2-メチルアズレン1.2g (8.6mmol) を添加して反応を行った。この反応溶液を徐々に室温まで戻しながら1.5時間攪拌した。その後、反応溶液を0℃に冷却し、1-メチルイミダゾール15 μ l (0.19mmol) を添加し、さらに、ジクロロジメチルシラン0.52ml (4.3mmol) を添加した。反応溶液を室温で1.5時間攪拌後、希塩酸を添加して反応を停止し、分液した有機相を減圧下に濃縮し、ジクロロメタンを添加した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下に溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、アモルファス状の固体2.1gを得た。

【0095】

次に、上記の反応生成物1.27gをジエチルエーテル15mlに溶解し、これに-78℃でn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液(1.66M) 2.8ml (4.5mmol) を滴下した。滴下終了後、反応溶液を徐々に室温まで戻しながら12時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去した後、トルエンとジエチルエーテルの混合溶媒(40:1) 5mlを添加して-78℃に冷却し、これに四塩化ジルコニウム0.53g (2.3mmol) を添加した。その後、直ちに室温まで戻し、室温で4時間攪拌して反応を行った。得られた反応液をセライト上で濾

過し、濾別された固体をトルエン 3 ml で洗浄して回収した。回収した固体をジクロロメタンで抽出し、抽出液から溶媒を留去し、ジメチルシリレンビス [1- {2-メチル-4- (4-クロロフェニル) -4 H-アズレニル}] ジルコニウムジクロリドのラセミ・メソ混合物 906 mg (収率 56%) を得た。

【0096】

(b) ラセミ体の精製

さらに、ジクロロメタン 20 ml に上記のラセミ・メソ混合物 900 mg を溶解し、100 W の高圧水銀灯を 40 分照射することによりラセミ体の比率を高め、その後、不溶分を濾別し、回収した濾液を濃縮乾固した。次いで、得られた固体成分をトルエン 22 ml と共に攪拌し、静置後に上澄み液を除去した、かかる精製操作を 4 回繰り返す、残った固体成分を乾燥し、ジメチルシリレンビス [1- {2-メチル-4- (4-クロロフェニル) -4 H-アズレニル}] ジルコニウムジクロリドのラセミ体 275 mg を得た。

【0097】

(i i) 粘土鉱物の化学処理

硫酸 (96%) 218.1 g と硫酸マグネシウム 130.4 g を脱塩水 909 ml と混合した水溶液に市販のモンモリロナイト (クニミネ工業製、クニピア F) 200.03 g を分散させ、100℃で 2 時間攪拌した。このモンモリロナイトの水スラリー液を固形分濃度 12% に調製し、スプレードライヤーにより噴霧造粒を行って、粒子を得た。その後、この粒子を 200℃で 2 時間減圧乾燥した。

【0098】

(i i i) 触媒成分の調製

内容積 1 l の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、脱水・脱酸素したヘプタン 230 ml を導入し、系内温度を 40℃に維持した。ここに、トルエンにてスラリー化した化学処理粘土 10 g を添加した。さらに別容器にてトルエン下で混合したジメチルシリレンビス [1- {2-メチル-4- (4-クロロフェニル) -4 H-アズレニル}] ジルコニウムジクロリドのラセミ体 0.15 mmol とトリイソブチルアルミニウム 1.5 mmol を添加した。こ

ここでプロピレンを10 g/hの速度で120分導入し、その後120分重合を継続した。さらに、窒素下で溶媒を除去・乾燥し、固体触媒成分を得た。この固体触媒成分は、固体成分1 gあたり1.9 gのポリプロピレンを含有していた。

【0099】

(iv) 重合

内容積200 lの攪拌式オートクレープ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン45 kgを導入した。これにトリイソブチルアルミニウム・n-ヘプタン溶液500 ml (0.12 mol)、エチレン2.0 kg、水素3.5 l (標準状態の体積として)を加え、内温を30℃に維持した。次いで、上記固体触媒成分1.45 gをアルゴンで圧入して重合を開始させ、30分かけて70℃に昇温し、1時間その温度を維持した。ここでエタノール100 mlを添加して反応を停止させた。残ガスをパージし、下記の物性を有するプロピレン・エチレンランダム共重合体(PP①)13.7 kgを得た。上記重合を繰り返し、必要量を得て試料とした。

MFR: 2.58 g/10分、エチレン含量: 3.42重量%、 T_p : 122.7℃、 T_{50} : 113℃。

【0100】

実施例1

上記で得たPP①パウダー75重量%、トーネックス(株)製エスコレッツE5320(軟化点温度: 125℃)25重量%よりなる樹脂組成物100重量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、イルガノックス1010 0.1重量部、イルガフォス168 0.1重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、50 mm単軸押出機で造粒して中間層(I)用樹脂組成物ペレットを得た。

得られた樹脂組成物の動的粘弾性測定において、周波数1 Hz、歪み1%にて測定した $\tan \delta$ のピーク温度は、50℃であった。また、そのピーク値は、0.254であった。

また、PP①パウダー100重量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、イルガノックス1010 0.1重量部、イルガフォス168 0.

1 重量部およびアンチブロッキング剤として、体積平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ の合成シリカ 0.2 重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、50 mm 単軸押出機で造粒して表面層 (II) 用樹脂組成物ペレットを得た。

上記の樹脂組成物ペレットを用い、前記の方法にてシュリンクラベル用積層フィルムを成形した。得られたフィルムの全厚みは $50 \mu\text{m}$ 、中間層 (I) の厚みは $44 \mu\text{m}$ 、表面層 (II) の厚みは、両面それぞれ $3 \mu\text{m}$ であった。

また、該フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は 60°C であった。

得られたフィルムの評価結果を表 1 に示す。

【0101】

実施例 2

実施例 1 で用いた、中間層 (I) 用の脂環式炭化水素樹脂であるエスコレッツ E5320 を、荒川化学工業 (株) 製アルコン P140 (軟化点温度: 140°C) に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にしてシュリンクラベル用積層フィルムを成形した。

得られた樹脂組成物の動的粘弾性測定において、周波数 1 Hz、歪み 1 % にて測定した $\tan \delta$ のピーク温度は、 72°C であった。また、そのピーク値は、0.257 であった。

また、該フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は 60°C であった。

得られたフィルムの評価結果を表 1 に示す。

【0102】

実施例 3

PP①パウダー 90 重量%、トーネックス (株) 製エスコレッツ E5320 (軟化点温度: 125°C) 10 重量% よりなる樹脂組成物 100 重量部に対して、ステアリン酸カルシウム 0.05 重量部、イルガノックス 1010 0.1 重量部、イルガフォス 168 0.1 重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、50 mm 単軸押出機で造粒して中間層 (I) 用樹脂組成物ペレットを得た。

得られた樹脂組成物の動的粘弾性測定において、周波数 1 Hz、歪み 1 % にて測定した $\tan \delta$ のピーク温度は、 48°C であった。また、そのピーク値は、0.170 であった。

また、PP①パウダー100重量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、イルガノックス1010 0.1重量部、イルガフォス168 0.1重量部およびアンチブロッキング剤として、体積平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ の合成シリカ0.2重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、50mm単軸押出機で造粒して表面層(II)用樹脂組成物ペレットを得た。

上記の樹脂組成物ペレットを用い、前記の方法にてシュリンクラベル用積層フィルムを成形した。得られたフィルムの全厚みは $50\mu\text{m}$ 、中間層(I)の厚みは $44\mu\text{m}$ 、表面層(II)の厚みは、両面それぞれ $3\mu\text{m}$ であった。

また、該フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は 70°C であった。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0103】

比較例1

PP①パウダー100重量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、イルガノックス1010 0.1重量部、イルガフォス168 0.1重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、50mm単軸押出機で造粒して中間層(I)用樹脂組成物ペレットを得た。

得られた樹脂組成物の動的粘弾性測定において、周波数1Hz、歪み1%にて二つの $\tan\delta$ ピークが観察され、一つ目のピーク温度は 0°C 、ピーク値は0.130であり、二つ目のピーク温度は 48°C 、ピーク値は0.093であった。

また、PP①パウダー100重量部に対して、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、イルガノックス1010 0.1重量部、イルガフォス168 0.1重量部およびアンチブロッキング剤として、体積平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ の合成シリカ0.2重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、50mm単軸押出機で造粒して表面層(II)用樹脂組成物ペレットを得た。

上記の樹脂組成物ペレットを用い、前記の方法にてシュリンクラベル用積層フィルムを成形した。得られたフィルムの全厚みは $50\mu\text{m}$ 、中間層(I)の厚みは $44\mu\text{m}$ 、表面層(II)の厚みは、両面それぞれ $3\mu\text{m}$ であった。

また、該フィルム成形時の成形可能最低予熱温度は 85°C であった。

得られたフィルムの評価結果を表1に示す。実施例に比べて、加熱収縮率が低

く、包装適性が悪化した。

【0104】

【表1】

評価項目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
フィルム比重 (d)	—	0.927	0.915	0.909	0.897
中間層 (I) 樹脂					
プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体	wt%	PP① 75	PP① 75	PP① 90	PP① 100
脂環式炭化水素樹脂	wt%	E5320 25	P140 25	E5320 10	— 0
$\tan\delta$ ピーク温度①	°C	50	72	48	0
$\tan\delta$ ピーク値 ①	—	0.254	0.257	0.170	0.130
$\tan\delta$ ピーク温度②	°C	—	—	—	48
$\tan\delta$ ピーク値 ②	—	—	—	—	0.093
式①: 251d-215	%	17.7	14.7	13.2	10.1
式②: 531d-462	%	30.2	23.9	20.7	14.3
式③: 627d-541	%	40.2	32.7	28.9	21.4
S ₈₀ (実測値)	%	25.4	25.0	13.4	9.0
S ₉₀ (実測値)	%	42.8	44.3	29.3	21.7
S ₁₀₀ (実測値)	%	58.0	55.0	44.4	35.7
自然収縮率	%	1.1	1.0	1.3	1.2
外観	—	○	○	○	○
包装適性	—	良好	良好	良好	不良

式①: S₈₀ > 251d-215

式②: S₉₀ > 531d-462

式③: S₁₀₀ > 627d-541

【0105】

【発明の効果】

本発明の熱収縮性ポリプロピレン系シュリンクラベル用フィルムまたはシュリンクラベル用積層フィルムは、加熱収縮率、特に低温収縮性が向上し、また、低比重化により包装適性とリサイクル効率のバランスに優れるため、容器用のシュ

リンクラベルとしての使用に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加熱収縮率、特に低温収縮性を向上させ、低比重化によりシュリンク包装適性とリサイクル効率のバランスに優れたポリプロピレン系シュリンクラベル用樹脂組成物およびそれを用いたシュリンクラベル用フィルムまたはシュリンクラベル用積層フィルム並びにそれが装着されたPETボトル、ポリオレフィン製ボトル、瓶などの容器を提供すること。

【解決手段】 結晶性ポリプロピレンを50重量%以上含有する樹脂組成物または特定の結晶性プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体50～95重量%と特定の脂環式炭化水素樹脂5～50重量%とを含む樹脂組成物であって、特定の動的粘弾性測定値を有する樹脂組成物を用いたシュリンクラベル用フィルムまたはシュリンクラベル用積層フィルム並びに該フィルムからなるシュリンクラベルを装着してなる容器。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [596133485]

1. 変更年月日 1996年 9月11日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目10番1号
氏 名 日本ポリケム株式会社